

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-027517

(43)Date of publication of application : 05.02.1988

(51)Int.Cl.

C08F297/08

C08F 4/64

C08F 4/64

(21)Application number : 61-169698

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.07.1986

(72)Inventor : KIOKA MAMORU  
TOYODA AKINORI  
KASHIWA NORIO

## (54) PRODUCTION OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled copolymer having improved melt fluidity, moldability and low-temperature heat-sealability, by forming crystalline PP using a catalyst containing a specific solid titanium component, organoaluminum compound and specific organosilicon compound and randomly copolymerizing propylene, etc.

CONSTITUTION: Propylene, etc., is (co)polymerized in the presence of a catalyst system consisting of (A) a solid Ti catalyst component obtained by bringing an Mg compound into contact with a Ti compound and polyfunctional carboxylic acid ester, (B) an organoaluminum compound catalyst component and (C) an organosilicon compound catalyst component expressed by the formula (R1 is alkyl or alkenyl; R2 is hydrocarbon;  $1 \leq m \leq 2$ ) as the former-stage polymerization to give crystalline polypropylene polymer having  $<1.8$  dl/g intrinsic viscosity  $[\eta]$ FC in decalin at  $135^\circ \text{C}$  and  $0.7$ W2.0dl/g intrinsic viscosity  $[\eta]$ XC and  $\leq 0.9$  ratio  $[\eta]$ FC/ $[\eta]$ XC. Propylene is then randomly copolymerized with another  $\alpha$ -olefin as the latter polymerization stage at 10/90W90/10 molar ratio.

SIRL(OR\*) 4--

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-27517

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 297/08  
4/64

識別記号

MRH  
MFE  
106

庁内整理番号

6681-4J  
A-8319-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 プロピレンブロック共重合体の製法

⑮ 特 願 昭61-169698

⑯ 出 願 昭61(1986)7月21日

⑰ 発 明 者 木 岡 護 山口県岩国市室ノ木町1丁目2番3号

⑱ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県岩国市南岩国町2丁目103番21号

⑲ 発 明 者 柏 典 夫 山口県岩国市室ノ木町1丁目2番9号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 中嶋 重光

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

プロピレンブロック共重合体の製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) マグネシウム化合物、チタン化合物及び多価カルボン酸エステルを接触させることによつて形成されるマグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステルを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、

(C) 一般式 (I)  $\text{SiR}^1_4(\text{OR}^2)_n$  (I)

(式中、 $\text{R}^1$ はアルキル基またはアルケニル基を示し、 $\text{R}^2$ は炭化水素基を示し、 $n$ は

1 ≤  $n$  ≤ 2 を示す) で表わされる有機ケイ素化合物触媒成分、

から形成される触媒系の存在下に、MFRが10g/10分以上のプロピレンブロック共重合体を製造する方法であつて、

(1) 少なくとも2段階からなる前段重合工

程でプロピレンの重合または共重合を行い、その第1段において、135℃のデカリン中で測定した極限粘度(η)<sub>sp</sub>が1.8 dl/g未満の結晶性プロピレン重合体を生成させ、該前段重合工程中の最終段での結晶性プロピレン重合体の極限粘度(η)<sub>sp</sub>が0.7ないし2.0 dl/gの範囲にあり、(η)<sub>sp</sub> / (η)<sub>sp</sub>が0.9以下であること、

(2) 後段重合工程において該結晶性プロピレン重合体の共在下にプロピレンと他のα-オレフィンとをモル比で10/90ないし90/10の割合でランダム共重合させること、

を特徴とするプロピレン共重合体の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熔融流動性、成形性、剛性、耐衝撃性、流動性、低温ヒートシール性の優れたプロピレンブロック共重合体を高い触媒効

率でしかも低い水素分圧で操作性良く製造する方法に関する。

(従来の技術)

従来、種々タイプの立体特異性触媒の存在下に、第一段階でプロピレンの結晶性重合体又は共重合体(以下、両者を総称して単にポリプロピレンとすることがある)を製造し、第二段以降で該ポリプロピレンの共存下にプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによつてプロピレン及び/又は他の $\alpha$ -オレフィンの結晶性重合体又は共重合体、とりわけエチレンもしくはエチレンを主とする結晶性重合又は共重合体を製造することが知られている。そして、このような多段階によつて、ポリプロピレンの有する優れた剛性を保持しつつ低温時における耐衝撃性の改良された組成物が得られることが知られている。

該組成物は、通常、各段階で製造される重合体もしくは共重合体の均密な混合物となるが、一般にはブロック共重合体と称されている。このようなブロック共重合体は、たとえばコンテナ、自動

車部品、易低温ヒートシール性フィルム、高耐衝撃性フィルムなどに多く使用されている。

一般に、上記プロピレンブロック共重合体の製造法において、前段で結晶性プロピレン重合体を生成させる際には、プロピレンの重合効率を上げる目的であるいは上記重合体もしくは共重合体の均密性を向上させて、強度に優れたブロック共重合体を得るために、前段の結晶性プロピレン重合体の製造工程は通常複数段の重合器が採用されている。一方、上記ブロック共重合体には、その成形分野及び用途によつては熔融流動性に優れたブロック共重合体に対する要望も大きい。しかし、このような熔融流動性に優れたプロピレンブロック共重合体をブロック共重合法により直接製造しようとする、前述の複数段重合工程を採用しても、前記前段重合工程の水素分圧が高くなり、重合装置及び操作性に劣つたりあるいは触媒効率が低下するという欠点があつた。従つて、熔融流動性及び成形性に優れたプロピレンブロック共重合体は熔融流動性の低いブロック共重合体を熱分解

することにより製造する方法も知られているが、かかる方法で得られたプロピレンブロック共重合体は剛性の低下や熱分解剤に起因する発臭の問題があつた。従つて、プロピレンブロック共重合体の製造およびその成形分野においては熔融流動性及び成形性に優れたプロピレンブロック共重合体を直接重合法であつて低い水素分圧で操作性に優れた重合方法によつて製造する方法が強く要望されている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは剛性、耐衝撃性、粉末流動性に優れたブロック共重合体を高い触媒効率で製造することにある。本発明の目的は、熔融流動性及び成形性に優れたブロック共重合体を低水素分圧でしかも高い触媒効率で製造することのできる重合方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、

(A) マグネシウム化合物、チタン化合物および

多価カルボン酸エステルを接触させることによつて形成されるマグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステルを必須成分として含有する固体チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び

(C) 一般式(1)  $\text{SiR}_m(\text{OR}^1)_n$  (1)

(式中、 $\text{R}^1$ はアルキルまたはアルケニル基を示し、 $\text{R}^2$ は炭化水素基を示し、 $n$ は1、2を示す)で表わされる有機ケイ素化合物触媒成分、

から形成される触媒系の存在下に、MFRが10g/10分以上のプロピレンブロック共重合体を製造する方法であつて、

(1) 少なくとも2段階からなる前段重合工程

でプロピレンの重合または共重合を行い、その第1段において、135℃のデカリン中で測定した極限粘度(η)<sub>sp</sub>が1.8dl/g未満の結晶性プロピレン重合体を生成させ、該前段重合工程中の最終段での結晶性プロピレン重合体の極限粘度(η)<sub>sp</sub>が0.7ないし2.0dl

／gの範囲にあり、 $(\eta)_{rc}/(\eta)_{xc}$ が0.9以下であること、

(Ⅱ) 後段重合工程において該結晶性プロピレン重合体の共在下にプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとをモル比で10/90ないし90/10の割合でランダム共重合させること、を特徴とするプロピレン共重合体の製法が提供される。

本発明で用いるチタン触媒成分(A)はマグネシウム、チタン、ハロゲン及び多価カルボン酸エステルを必須成分とする高活性触媒成分である。このチタン触媒成分(A)は市販のハロゲン化マグネシウムに比し、微結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約50 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好適には約60ないし約1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは約100ないし約800 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度であつて、室温におけるヘキサン洗浄によつて実質的にその組成が変わることがない。又、無機又は有機化合物、例えばケイ素化合物、アルミニウム化合物、ポリオレフィン等の希釈剤を用いる場合

には上述した比表面積より小さくとも高性能を示す。該チタン触媒成分(A)において、ハロゲン／チタン(原子比)が約5ないし約100、とくには約5ないし約100、後記電子供与体／チタン(モル比)が約0.1ないし約10、とくに約0.2ないし約6、マグネシウム／チタン(原子比)が約1ないし約100、とくには約2ないし約50程度のものが好ましい。該成分(A)は、また他の電子供与体、金属、元素、官能基などを含んでいてもよい。

このようなチタン触媒成分(A)は、例えばマグネシウム化合物(もしくはマグネシウム金属)、電子供与体及びチタン化合物の相互接触によつて得られるか、場合によつては他の反応試剤、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの化合物を使用することができる。

かかるチタン触媒成分(A)を製造する方法としては、例えば、特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-

-87489号、同52-100596号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-43094号、同55-135102号、同56-135103号、同56-811号、同56-11908号、同56-18606号、同58-83006号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138707号、同58-138708号、同58-138709号、同58-138710号、同58-138715号、同60-23404号、同61-21109号、同61-37802号、同61-37803号、同55-152710号などの各公報に開示された方法に準じて製造することができる。

これらチタン触媒成分(A)の製造方法の数例について、以下に簡単に述べる。

(Ⅰ) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下または不存在下、粉碎し又は粉碎することなく、電子供与体及び／又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と反応条件下に液相をなすチタン化合物と反応させる。但し、上記電子供

与体を少なくとも一回は使用する。

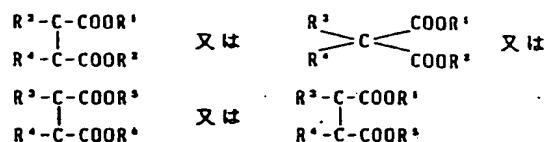
- (Ⅱ) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる。
- (Ⅲ) (Ⅱ)で得られるものに、チタン化合物を反応させる。
- (Ⅳ) (Ⅰ)または(Ⅱ)で得られるものに電子供与体及びチタン化合物を反応させる。
- (Ⅴ) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下又は不存在下、及びチタン化合物の存在下に粉碎し、電子供与体及び／又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。
- (Ⅵ) 前記(Ⅰ)～(Ⅳ)で得られる化合物をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。
- (Ⅶ) 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウム

及びハロゲン含有アルコールとの接触反応物を多価カルボン酸エステル及びチタン化合物と接触させる。

(例) 有機酸のマグネシウム塩、アネコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を多価カルボン酸エステル、チタン化合物そして又はハロゲン含有炭化水素を反応させる。

これらの調製方法の中では、触媒において、液状のハロゲン化チタンを使用したものあるいはチタン化合物使用後、あるいは使用の際にハロゲン化炭化水素を使用したものが好ましい。

本発明の高活性チタン触媒成分(A)の構成成分となることのできる電子供与体は、多価カルボン酸のエステルである。これらの多価カルボン酸エステルとして好適なものは、



(ここにR<sup>1</sup>は置換又は非置換の炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素又は置換又は非置換の炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素あるいは置換又は非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換又は非置換の炭化水素である。またR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とは互いに連結されていてもよい。ここに置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含むもので例えばC-O-C、COOR、COOH、OH、SO<sub>3</sub>H、-C-N-C-、NH<sub>2</sub>などの基を有するものである。)で表される骨格を有するものが例示できる。

この中でとくに好ましいのは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の少なくとも一つが炭素数が2以上のアルキル基であるジカルボン酸のジエステルである。

多価カルボン酸エステルとして好ましいものの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジ

ブチル、メチルコハク酸ジエチル、α-メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジイソオクチル、マレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、β-メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジイソブチル、シトラコン酸ジイソオクチル、シトラコン酸ジメチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサンカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂肪族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエ

チル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル、3,4-フランジカルボン酸などの異節環ポリカルボン酸エステルなどを挙げることができる。

チタン触媒成分中に維持させることのできる多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸n-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの長鎖ジカルボン酸のエステル類を挙

げることができる。

これらの多価カルボン酸エステルの中で好ましいのは、前述した一般式の骨格を有するものであり、さらに好ましくはフタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと炭素数2以上のアルコールとのエステルであり、とくに好ましくはフタル酸と炭素数2以上のアルコールとのジエステルである。

これらの電子供与体を担持させるに際し、必ずしも出発原料としてこれらを使用する必要はなく、チタン触媒成分の調製の過程でこれらに変化せしめうる化合物を用いて該調製の段階でこれら化合物に変換せしめてもよい。

チタン触媒成分中には、他の電子供与体を共存させてもよいが、あまり多量に共存させると悪影響を及ぼすので少量に抑えるべきである。

本発明において、前記(A)固体チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は還元能を有する又は有しないマグネシウム化合物である。前者の例としてマグネシウム・炭素結合やマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合

物、例えばジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどがあげられる。これらマグネシウム化合物は、例えば有機アルミニウム等との錯化合物の形で用いることもでき、又液体状態であつても固体状態であつてもよい。一方、還元能を有しないマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム、メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソボキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド、フェノキシ塩化マグネシウム、

メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド、エトキシマグネシウム、イソプロオキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム、フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、これらの還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導したものあるいは触媒成分の調製時に誘導したものであつてもよい、例えば還元能を有するマグネシウム化合物をポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール等の化合物と接触させることにより還元能を有しないマグネシウム化合物に変化せしめる方法が挙げられる。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、

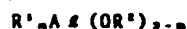
錯化合物あるいは他の金属化合物との混合物であつてもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であつてもよい。これらの中で好ましいマグネシウム化合物は還元能を有しない化合物であり、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調製に用いられるチタン化合物としては種々あるが、通常 $Ti(OR)_4$ 、 $X_{4-n}$  ( $R$ は炭化水素基、 $X$ はハロゲン、 $0 \leq n \leq 4$ )で示される4価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ などのテトラハロゲン化チタン、 $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br$ 、 $Ti(OisoC_4H_9)_2Br$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ などのジハロゲン化アルコキシチタン、 $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_3Cl$ 、

$Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_2H_5)_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいものは四塩化チタンである。これらのチタン化合物は単味で用いてもよいし、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

チタン触媒成分(A)の調製においてチタン化合物、マグネシウム化合物及び担持すべき電子供与体、更に必要に応じて使用されることのある電子供与体、例えばアルコール、フェノール、モノカルボン酸エステルなど、ケイ素化合物、アルミニウム化合物などの使用量は調製方法によつて異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物1モル当り、担持すべき電子供与体0.01ないし5モル、チタン化合物0.01ないし500モル程度の割合とすることができる。

前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式



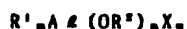
(ここで、 $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ。 $n$ は好ましくは1.5≦ $n$ ≦3の数である。)、一般式



(ここで、 $R^1$ は前記と同じ。 $X$ はハロゲン、 $n$ は好ましくは0< $n$ <3である。)、一般式



(ここで $R^1$ は前記と同じ。 $n$ は好ましくは2≦ $n$ <3である。)、一般式



(ここで $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ。 $X$ はハロゲン、0< $n$ ≦3、0≦ $n$ <3、0≦ $n$ <3で、 $n$ 個の+、 $n$ 個の-3である)で表されたものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアリキアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムのようなトリ

本発明においては、以下の如きチタン触媒成分(A)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)及び有機ケイ素化合物触媒成分(C)の組合せ触媒を用いてオレフィンの重合又は共重合を行う。

上記(B)成分としては、

(i) 少なくとも分子内に1個以上のAl-炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素原子、通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつてもよい。 $X$ はハロゲン、 $n$ は0≦ $n$ ≦3、0≦ $n$ ≦3、 $n$ は0≦ $n$ ≦3、 $n$ は0≦ $n$ ≦3の数であつて、しかも $n$ 個の+、 $n$ 個の-3である)で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii)一般式



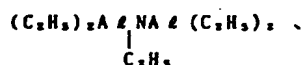
(ここで、 $M^1$ はLi、Na、Kであり、 $R^1$ は前記と同じ)で表される第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

アルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_nAl(OR^2)_{3-n}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミ

ニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブROMIDなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記(II)に属する化合物としては、  
 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ などを例示できる。

また(i)に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として、例えば



メチルアルミノオキサン

化合物がとくに好ましい。該有機ケイ素化合物として具体的には、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-オクタメルトリプロポキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジn-プロピルジメトキシシラン、ジn-ブチルジエトキシシラン、ジn-ヘキシルジエトキシシラン、ジn-オクタメルトリプロポキシシラン、ジn-デシルジブトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、エチルシクロヘキシルジエトキシシランなどのジアルコキシシランなどを例示することができる。

本発明の方法において、プロピレンブロック重合に先立つて前記触媒の存在下にオレフィンの予備重合を行つた後プロピレンの重合または共重合を行うと重合活性及び立体規則性がさらに向上

などを例示できる。

これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

本発明の方法によつて使用される有機ケイ素化合物触媒成分(C)は、一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基またはアルケニル基を示し、R<sup>2</sup>は炭化水素基を示し、nは1≦n≦2を示す)で表わされる有機ケイ素化合物である。上記一般式(I)において、R<sup>1</sup>としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などの炭素数1ないし10のアルキル基およびビニル基、アリル基、プロベニル基などの炭素数2ないし6のアルケニル基を基を例示することができる。一方、R<sup>2</sup>としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラール基などの炭化水素基を例示することができ、特にメチル基、エチル基が好ましい。また、一般式(I)においてm=1である有機ケイ素化

し、とくに生成重合体の粉末形状が球状であつて均一性に優れ、嵩密度が高く、しかもスラリー重合の場合にはスラリー性状が優れ、粉末またはスラリーの取扱性に優れているので好適である。

予備重合は、高活性チタン触媒成分(A)を、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)の少なくとも一部の共存下で、(A)成分1g当り約0.1ないし約500g、好ましくは0.3ないし約300gのオレフィンを予備的に重合しておく。この際、有機ケイ素化合物触媒成分(C)の一部又は全部を共存させていてもよい。有機アルミニウム化合物触媒成分(B)の共存量は、(A)成分1g当り上記量のオレフィンが重合するに足る量であればよく、高活性チタン触媒成分(A)中のチタン1原子当り、例えば約0.1ないし約100モル、とくに約0.5ないし約50モルの割合であるのが好ましい。

予備重合は、不活性化炭化水素媒体中で又は予備重合に用いる液状モノマー中で温和な条件下で行うのが好ましい。この目的に用いられる不活性化炭化水素媒体としては、例えば有機マグネシウム化



合物あるいはその有機媒体をハロゲン化する際に使用できる不活性媒体として先に例示したものから選ぶことができる。予備重合処理は回分式であるいは連続式で行うことができるが、本重合における系内の触媒の温度よりもかなり高温度で行うこともできるし、またむしろその方が好ましいので回分式で行う方が効率的である。

予備重合処理における高活性チタン触媒成分(A)の濃度は、不活性化水素媒体1ℓ当り、チタン原子換算で例えば約0.01ないし約200ミルモル、好ましくは約0.05ないし約100ミルモルの範囲とするのがよい。予備重合処理における温度は、生成する予備重合体が実質的に媒体中に不溶である温度であつて通常約-20ないし約+100℃、更に好ましくは約-20ないし約+80℃、とくに0ないし約+40℃の範囲が好ましい。該処理は、不活性溶媒の触媒懸濁液に所定量のオレフィンを供給することによつて行うことができる。この目的に使用されるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテ

ン、1-オクテンなどのオレフィンを例示することができ、これらの例示したものから選ぶことができるが、好ましくはエチレン及び炭素数3ないし10の $\alpha$ -オレフィンから高結晶重合体を製造するように選択するのがよく、とりわけプロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-ブテンなどが好ましい。予備重合においては水素のような分子量調節剤を共存させてもよいが、少なくとも135℃のデカリン中で測定した極限粘度( $\eta$ )が0.2dl/g以上、好ましくは約0.5ないし約10dl/gの予備重合体を製造することができる量に抑えるのがよい。

予備重合量はチタン触媒成分(A)1g当り約0.1ないし約500g、好ましくは約0.3ないし約300gである。予備重合量をあまり多くしても、それに伴つてその効果が増大するわけではないので、予備重合量は上記の如き範囲に調節するのが好ましい。

前記予備重合処理した触媒を、予備重合処理で使用されていなかった有機アルミニウム化合物触媒成分(B)及び有機ケイ素化合物触媒成分(C)

がある場合にはこれら触媒と共に用いることによつてプロピレンブロック共重合体を行う。

本発明のプロピレンブロック共重合体は、前記触媒の存在下に、少なくとも2段階からなる前段重合工程でプロピレンの重合または共重合を行つて結晶性プロピレン重合体を生成させ、さらに引き続いて後段重合工程において該結晶性プロピレン重合体の共存下にプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとをモル比で10/90ないし90/10の割合でランダム共重合させる方法を採用することにより製造される。ここで、前段重合工程は少なくとも2段階、好ましくは3段階の重合槽で実施され、後段重合工程は単段であつても2段階以上の複数段の重合槽で実施されていてもよい。本発明の方法において、前段重合工程及び後段重合工程のそれぞれの各段は気相重合または液相重合のいずれを採用してもよく、また液相重合の場合には不活性化水素を液相して用いてもよいし、重合原料オレフィンを液媒として用いることもできる。

触媒成分(A)の使用量としては、例えば、重

合容積1ℓ当り、Ti原子に換算して約0.005ないし約0.5ミルモル、とくには約0.01ないし約0.5ミルモル、また有機アルミニウム化合物触媒成分(B)の使用量としては、例えば重合系中の(A)成分中のチタン原子1モルに対し、(B)成分中の金属原子が約1ないし約2000モル、好ましくは約5ないし約500モルとなるように、また(C)成分を(B)成分中の金属原子1モル当り、(C)成分中のSi原子換算で約0.001ないし約10モル、好ましくは約0.01ないし約2モル、とくに好ましくは約0.05ないし約1モルとなるようにするのが好ましい。

これらの各触媒成分(A)、(B)、(C)は重合時に三者を接触させても良いし、又重合前に接触させても良い。この重合前の接触に当つては、任意の二者のみを自由に選択して接触させても良いし、又各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。又、更に重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であつても良いし、オレフィン雰囲気下であつても良い。

重合触媒として前記オレフィンの予備重合処理を施した触媒をプロピレンブロック共重合に使用する場合には、予備重合処理触媒はそのまま重合系に供給してもよく、あるいは予め不活性炭化水素で洗浄して用いてもよい。該予備重合処理触媒を使用する場合にも各触媒成分の使用割合は前記範囲にある。前記予備重合処理において各成分のうちでその1部を使用した場合には、プロピレンブロック共重合の前段重合工程に残余の触媒成分が供給される。

前段重合工程は少なくとも2段階、好ましくは3段階からなる重合工程において、プロピレンの重合または共重合をさせることによつて結晶性プロピレン重合体を生成させる。その際、前段重合工程の第1段で生成する結晶性プロピレン重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $(\eta)_{lc}$ は $1.8dl/g$ 未満、好ましくは $1.5$ ないし $0.4dl/g$ 、とくに好ましくは $1.0$ ないし $0.45dl/g$ の範囲とし、最終段での結晶性プロピレン重合体は極限粘度 $(\eta)_{lc}$ が $0.7$ ないし $2.0dl/g$ 、

好ましくは $1.0$ ないし $1.5dl/g$ の範囲にあり、 $(\eta)_{lc}/(\eta)_{sc}$ が $0.9$ 以下、好ましくは $0.8$ 以下、とりわけ好ましくは $0.78$ ないし $0.5$ の範囲にある。第1段で生成する結晶性プロピレン重合体の極限粘度 $(\eta)_{lc}$ が $1.8dl/g$ より大きくなると、 $MFR10$ 以上を有すブロック共重合体の力学強度が極めて弱くなり好ましくない。一方、最終段から得られる結晶性プロピレン重合体の極限粘度 $(\eta)_{lc}$ が $1.8dl/g$ より大きくなると、前記と同様に $MFR10$ 以上を有すブロック共重合体の力学強度は劣つたものとなり、 $0.7dl/g$ より小さくなると、均密な混合状態を有するブロック共重合体を得るのが困難となる。また $(\eta)_{lc}/(\eta)_{sc}$ が $0.9$ より大きくなると、均密な混合状態を有するブロック共重合体を得るのに不利となる。

また、前段重合工程の第1段階で生成する結晶性プロピレン重合体は前段重合工程の最終段から得られる結晶性プロピレン重合体の通常は $10$ ないし $95\%$ 好ましくは $10$ ないし $90\%$ 、最も好ましくは

$15$ ないし $90\%$ の範囲であり、最終生成物であるプロピレンブロック共重合体の通常は $2$ ないし $90$ 重量%、好ましくは $5$ ないし $85$ 重量%の範囲である。また、前段重合工程で生成する結晶性プロピレン重合体の割合は最終生重合生成物であるプロピレンブロック共重合体の通常は $50$ ないし $95$ 重量%、好ましくは $60$ ないし $90$ 重量%の範囲である。また、前段重合工程の最終段から得られる結晶性プロピレン重合体の $^{13}C-NMR$ で測定した立体規則性指数は $85\%$ 以上、とくに $90\%$ 以上である。

前段重合工程は通常はプロピレンの単独重合が採用されるが、前述の結晶性プロピレン重合体が生成する範囲において、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのプロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンの少量（たとえば $10$ モル%以下）を共重合させることもできる。

前段重合工程におけるプロピレンの重合もしくは共重合の温度は、高立体規則性、高結晶性の重合体が得られるような条件であれば適宜に選択変

更できるが、例えば約 $20$ ないし約 $200$ で、とくに約 $50$ ないし約 $90$ とするのが好ましい。また重合圧力も適宜に選択でき、たとえば大気圧ないし約 $100kg/cm^2$ 、とくに約 $2$ ないし約 $50kg/cm^2$ の範囲とするのがよい。前段重合工程の各段の重合条件は前記範囲で適宜選択される。

本発明の後段重合工程においては、未だ重合活性を有する触媒を含有する前段階で形成された結晶性プロピレン重合体の共存下に、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンを重合比（モル比） $10/90$ ないし $90/10$ 、好ましくは $20/80$ ないし $80/20$ の割合でランダム共重合させる。この後段重合工程におけるランダム共重合も液相又は気相で行うことができるが、液相で行つた場合には液媒に溶解する共重合体もあるので、収率の点から気相で行う方が好ましい。後段重合工程における該ランダム共重合の温度、圧力などは、前段重合工程の結晶性プロピレン重合体の製造工程で示したのと同様な範囲で適宜に選択することができる。この工程において共重合成分として使用される他の $\alpha$ -オ

レフィンとしては、ポリプロピレンの製造に利用可能なものとして先に例示したものから選択することができるが、好ましくはエチレン又はエチレンとC<sub>4</sub>以上の $\alpha$ -オレフィンとの併用である。

本発明のブロック共重合体においては、上記ランダム共重合体の工程について、他の $\alpha$ -オレフィンの結晶性重合体もしくは共重合体の製造工程を更に設けてもよい。とくにエチレンの結晶性重合体もしくは共重合体の製造工程を設けるとブロック共重合体の耐衝撃性の改良に効果がある。

ランダム共重合体又はこれと他の結晶性 $\alpha$ -オレフィン重合体は、ブロック共重合体組成物の約5重量%ないし約50重量%、好ましくは約10ないし約40重量%となるように重合を行うのがよい。また結晶性 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造工程を更に設ける場合、ブロック共重合体中の0ないし約50重量%、好ましくは約0ないし約35重量%を占めるように重合を行うのがよい。

(発明の効果)

本発明発明によれば、熔融流動性、成形性、剛

性、耐衝撃性、粉末流動性に優れたブロック共重合体を高い触媒効率でしかも操作良く製造することができる。

〔実施例〕

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

(固体Ti触媒成分(A)の調製)

無水塩化マグネシウム7.14g (75mmol)、デカン37.5mlおよび2-エチルヘキシルアルコール35.1ml (225mmol)を130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸1.67g (11.3mmol)を添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させる。この様にして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml (1.8mol)中に1時間にわたって全量滴下装入する。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達した

ところでジイソブチルフラレート5.03ml (18.8mmol)を添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持する。2時間の反応終了後熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlのTHFにて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行う。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃でデカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄充分洗浄する。以上の製造方法にて合成された固体Ti触媒成分(A)はヘキサンスラリーとして保存するが、このうち一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。この様にして得られた固体Ti触媒成分(A)の組成はチタン2.6重量%、塩素58重量%、マグネシウム18重量%およびジイソブチルフラレート12.4重量%であつた。

(予備重合)

窒素置換された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを装入後、トリエチルアルミニウム6mmol、及び前記Ti触媒成分(A)をチタン

原子換算で2mmol挿入した後、5.9l/時間の速度でプロピレンを1時間かけて供給し、Ti触媒成分(A)1g当り、2.8gのプロピレンを重合した。該予備重合後、濾過にて液部を除去し、分離した固体部をデカンにリズラリーした。

(重合)

内容積50lのオートクレーブを充分プロピレン置換する。プロピレン13.5kgおよび水素90Nlを系内に添加した。トリエチルアルミニウム7.2ミリモル、n-プロピレントリエトキシシラン0.9ミリモルおよび前記のTi触媒成分をTi原子に換算して0.09ミリグラム原子を65℃で系内に添加し、70℃で20分重合を行つた後、プロピレンを脱圧により除去後、80℃で器内圧を15kg/cmGに保つようにプロピレンを供給しながら1時間重合を行つた。1時間後脱圧し、60℃でエチレン、プロピレン混合ガス(組成エチレン/プロピレンモル比65/35)を375Nl/hrの供給速度で7時間供給することにより、ブロック共重合体を得た。器内に

は塊りは認められず、器壁への付着もなく、また流動性のよいかさ比重の高いポリマーが得られた。ブロック共重合体の収量 7.1kgを得た。ブロック共重合体の溶融指数（荷重2.13kg、230℃で測定）は17.5g/10分、その $(\eta)$ は2.28dl/g、エチレン含有率は14.9mol %、室温n-デカン可溶成分は9.0重量%であつた。

ポリプロピレン前段の $(\eta)$ は1.0dl/g、沸騰n-ヘプタン押出残率は97%、またポリプロピレン段の $(\eta)$ は1.3dl/gであり、 $(\eta)_{pc}/(\eta)_{sc}$ は0.77であり、ポリプロピレン前段の重合量はプロピレン重合段の50%であつた。

このブロック共重合体に抗酸化剤を加えて、造粒した後、試験片を作成した。落錘衝撃強度（-20℃）200 kg·cm、アイゾット衝撃強度（0℃）は、13.5kg·cm/cm、曲げ弾性率は14800 kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 比較例 1

実施例1の重合において水素90N $\epsilon$ を60N $\epsilon$

にかえ、70℃で30分重合を行つた後、プロピレンを脱圧により除去後、80℃でH<sub>2</sub>40N $\epsilon$ を加え、余圧15kg/cm<sup>2</sup>を保持しプロピレンを加えながら、40分重合を行つた。脱圧後、60℃でエチレン、プロピレン混合ガス（組成エチレン/プロピレンモル比65/35）を375N $\epsilon$ /hrの供給速度で、100分供給することによりブロック共重合体を得た。ブロック共重合体の収率は6.8kgであり、見掛け比重は0.45g/cm<sup>3</sup>その溶融指数は22g/10分、その $(\eta)$ は、2.14dl/g、エチレン含有量は14.1モル%、室温デカン可溶成分は8.8重量%であつた。また各段の解析によると、 $(\eta)_{pc}/(\eta)_{sc}$ は1.0であつた。

このブロック共重合体に抗酸化剤を加えて、造粒した後、試験片を作成した。落錘衝撃強度（-20℃）は170kg·cm、アイゾット衝撃強度（0℃）は、14.8kg·cm/cm、曲げ弾性率は、14500 kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例 2

（固体触媒成分（A）の調製）

内容積2 $\epsilon$ の高速攪拌装置（特殊機化工業製）を十分N $\epsilon$ に置換したのち、精製灯油700ml、市販HgC $\epsilon$ 10g、エタノール24.2gおよび商品名エマゾール320（花王アトラス社製、ソルビタンジステアレート）3gを入れ、系を攪拌下に昇温し、120℃にて800rpmで30分攪拌した。高速攪拌下、内径5mmのテフロン製チューブを用いて、あらかじめ-10℃に冷却された精製灯油1 $\epsilon$ を張り込んでいる2 $\epsilon$ ガラスフラスコ（攪拌機付）に移液した。生成固体をろ過により採取し、ヘキサンで十分洗浄したのち担体を得た。

該担体7.5gを室温で150mlの四塩化チタン中に懸濁させた後フタル酸ジイソブチル1.3mlを添加し、該系を120℃に昇温した。120℃2時間の攪拌混合の後、固体部を濾過により採取し、再び150mlの四塩化チタンに懸濁させ、再度130℃2時間の攪拌混合を行つた。更に該反応物より反応固体物を濾過にて採取し、十分量の精製ヘキサ

ンにて洗浄することにより固体触媒成分（A）を得た。該成分は原子換算でチタン2.3重量%、塩素63重量%、マグネシウム20重量%、フタル酸ジイソブチル8.1重量%であつた。

#### （予備重合）

窒素置換された400mlのガラス製反応器に精製ヘキサン200mlを装入後、トリエチルアルミニウム6mmol及び前記Ti触媒成分（A）をチタン原子換算で2mmol装入した後、5.9 $\epsilon$ /時間の速度でプロピレンを1時間かけて供給し、Ti触媒成分（A）1g当り、2.8gのプロピレンを重合した。該予備重合後、濾過にて液部を除去し、分離した固体部をデカンにリンスラリした。

#### （重 合）

内容積50 $\epsilon$ のオートクレーブを十分プロピレン置換する。プロピレン13.5kgおよび水素250N $\epsilon$ を系内に添加した。トリエチルアルミニウム7.2ミリモル、n-デシルトリエトキシシラン0.72

ミリモルおよび前記のTi触媒成分をTi原子に換算して0.09ミリグラム原子を65℃で系内に添加、70℃で20分重合を行つた後、プロピレンを脱圧により除去後、75℃で器内圧を15kg/cmGに保つようにプロピレンを供給しながら1.5時間重合を行つた。1時間後に脱圧し、65℃でエチレン、プロピレン混合ガス(組成エチレン/プロピレンモル比50/50)を425N $\cdot$ hrの供給速度で2時間供給することにより、ブロック共重合体を得た。器壁への付着物もなく、また器内での塊りの生成も認められなかつた。パウダーは見掛け比重も高く、流動性の良いものであつた。ブロック共重合体の収量は6.9kgであり、パウダーの見掛け比重は0.41g/ml、その熔融指数は11.0g/10分、その $(\eta)$ は2.10dl/g、エチレン含量は24mol%、室温デカン可溶成分は25重量%であつた。

また各段の解析を行つたところ、ポリプロピレン前段の $(\eta)$   $\eta_c$ は0.82dl/g、沸騰n-ヘプタン抽出残率は97%、またポリプロピレン段の $(\eta)$   $\eta_c$ は1.31dl/gであり、 $(\eta)$   $\eta_c$ /

$(\eta)$   $\eta_c$ は0.63であり、ポリプロピレン前段の重合量はプロピレン重合段の40%であつた。

このブロック共重合体に抗酸化剤を加えて、造粒した後、試験片を作成した。落錐衝撃強度(-30℃) 270 kg $\cdot$ cm、アイゾット衝撃強度(-30℃)は、12.5kg $\cdot$ cm/cm、曲げ弾性は9500 kg/cmであつた。

### 実施例 3

#### (固体Ti触媒成分(A)の調製)

酸化ケイ素(デビソン社製 商品名#952)を窒素気流中200℃で2時間、更に700℃で5時間焼成したものを10g、精製n-ヘプタン40ml及びn-ブチルエチルマグネシウムの20% n-ヘプタン溶液40mlを500mlのフラスコに入れ80℃で1時間の反応を行つた後、更に精製n-ヘプタンを30ml追加して90℃で2時間反応を行つた。反応終了後上澄液を除去し、精製n-ヘプタン100mlで5回洗浄し、最後に精製n-ヘプタン40mlを加えて全量を約70mlとした後0℃に冷却した。この懸濁液にトリクロ

ロエタノール19.2gと精製n-ヘプタン20mlからなる溶液を約30分かけて0℃に保持しつつ滴下し更に1時間同温度に保つた後、1時間かけて80℃に昇温し、同温度で1時間反応を行つた後、上澄液を除去し精製n-ヘプタン100mlで2回、精製トルエン100mlで3回洗浄し、最後に精製トルエンを加えて全量を200mlにした。この200mlの懸濁液のうち25mlを400mlのガラス容器内へ均一に取り出し、これに精製トルエンを55ml加えた後フタル酸ジ-n-ブチル1.0mlを加え50℃で2時間反応させた。次いでTiCl $_4$  52.5mlを加え90℃で2時間の反応を行つた後、濾過にて液部を除去し、固体部を採取した。この固体部を精製n-ヘプタン100mlで4回洗浄した後固体触媒成分(A)を得た。この触媒成分(A)中にはチタンが3.3重量%、マグネシウム4.2重量%、塩素17重量%、フタル酸ジ-n-ブチル5.2重量%が含まれていた。

#### (重 合)

内容積50mlのオートクレーブを十分プロピレ

ン置換する。プロピレン13.5kg、トリエチルアルミニウム26ミリモル、n-プロピルトリエトキシシラン4ミリモル、前記のTi触媒成分を0.62g、23℃で系内に添加する。H $_2$  65N $\cdot$ を添加した後、昇温75℃で50分重合を行つた後、プロピレンを脱圧により除去後、80℃で器内圧を15kg/cmGに保つようにプロピレンを供給しながら1時間重合を行つた。1時間後脱圧し、65℃でエチレン、プロピレン混合ガス(組成エチレン/プロピレンモル比60/40)を505N $\cdot$ hrの供給速度で2時間供給することにより、ブロック共重合体を得た。ブロック共重合体の収量は5.7kgであり、熔融指数は38.5g/10分、その $(\eta)$ は1.71dl/g、エチレン含量は13.5mol%、室温デカン可溶成分は15.1重量%であつた。

また各段の解析を行つたところ、ポリプロピレン前段の $(\eta)$   $\eta_c$ は0.92dl/g、沸騰n-ヘプタン抽出残率は96%、またポリプロピレン段の $(\eta)$   $\eta_c$ は1.21dl/g、 $(\eta)$   $\eta_c$ /  $(\eta)$   $\eta_c$ は0.76であり、ポリプロピレン前段の重合量はプロ

ビレン重合段の65%であつた。

このブロック共重合体に抗酸化剤を加えて造粒した後、試験片を作成した。落錐衝撃強度（-30℃）210 kg・cm以上、アイゾット衝撃強度（0℃）は4.8 kg・cm/cm、曲げ弾性は11900 kg/cmであつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のオレフィンの重合における触媒の調製の1例を示すフローチャート図面である。

出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 山 口 和

第 1 図

#### (A) 遷移金属成分

マグネシウム化合物

Ti化合物

多価カルボン酸エステル

#### (B) 有機金属成分

有機Al

#### (C) 第三成分

$\text{SiR}'_3(\text{OR}')_{4-n}$

プロピレン

プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン